

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- BLANK PAGES

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11097070 A**

(43) Date of publication of application: 09 . 04 . 99

(51) Int. Cl.

**H01M 10/40**  
**H01M 2/02**  
**H01M 2/34**

(21) Application number: **09259942**(22) Date of filing: **25 . 09 . 97**(30) Priority: **24 . 07 . 97 JP 09198569**(71) Applicant: **TOSHIBA BATTERY CO LTD**

(72) Inventor:  
**TSUCHIYA KENJI**  
**HANABUSA SOICHI**  
**KAWAGUCHI MASAO**

(54) **LITHIUM SECONDARY BATTERY AND**  
**MANUFACTURE THEREOF**

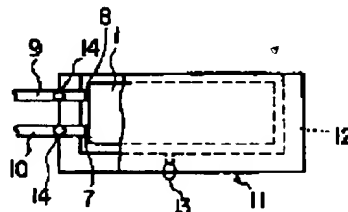
electrode lead 9 and the negative electrode lead 10.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium secondary battery wherein the burst of a laminate film can be prevented in the overcharging.

**SOLUTION:** This battery comprises a power generating element 1 comprising a positive electrode and a negative electrode storing and releasing a lithium ion, a lithium ion conductive electrolyte layer, a positive electrode lead 9 electrically connected to the positive electrode, and a negative electrode lead 10 electrically connected to the negative electrode, and a film 11 which covers the power generating element 1 in such manner that the edge parts of the positive electrode lead 9 and the negative electrode lead 10 are extended outside, and of which an opening part is sealed by the thermal fusion. At least one area 13 having a function of a safety valve, exists on the fusion part of the film 11, and the peel strength of the area 13 having the function as the safety valve, is corresponding to 30-70% of the peel strength of the fusion parts 14 of the positive



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-97070

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月9日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>  
H 0 1 M 10/40  
2/02  
2/34

識別記号

F I  
H 0 1 M 10/40 Z  
2/02 K  
2/34 A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-259942

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月25日

(31) 優先権主張番号 特願平9-198569

(32) 優先日 平9(1997) 7月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者 土屋 謙二

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(72) 発明者 花房 聡一

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(72) 発明者 川口 正夫

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

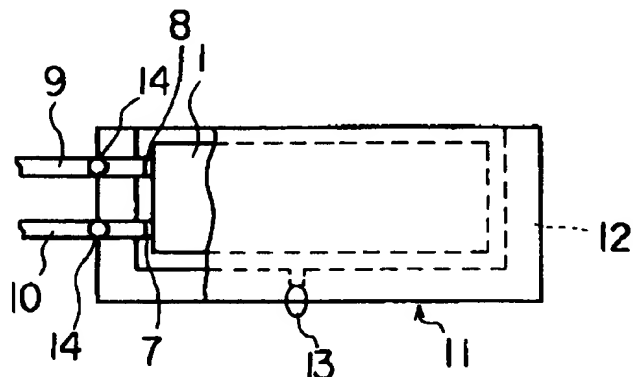
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 過充電の際のラミネートフィルムの破裂が防止されたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムイオンを吸蔵・放出する正極及び負極と、リチウムイオン伝導性電解質層と、前記正極と電気的に接続された正極リード9と、前記負極と電気的に接続された負極リード10とを含む発電要素1；前記発電要素1を前記正極リード9及び前記負極リード10端部が外側に延出するように被覆し、開口部が熱融着により封止されたフィルム11；を具備し、前記フィルム11は融着部11に安全弁として機能する領域13が1つ以上存在し、前記安全弁として機能する領域13の剥離強度は前記正極リード及び前記負極リードそれぞれの融着部14の剥離強度の30%～70%に相当することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムイオンを吸蔵・放出する正極及び負極と、前記正極と前記負極の間に配置されたリチウムイオン伝導性電解質層と、前記正極と電気的に接続された正極リードと、前記負極と電気的に接続された負極リードとを含む発電要素；前記発電要素を前記正極リード及び前記負極リードの端部が外側に延出するように被覆し、開口部が熱融着により封止されたフィルム；を具備し、

前記フィルムは融着部に安全弁として機能する領域が 1 つ以上存在し、前記安全弁として機能する領域の剥離強度は前記正極リード及び前記負極リードそれぞれの融着部の剥離強度の 30%～70%に相当することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 リチウムイオンを吸蔵・放出する正極及び負極と、前記正極と前記負極の間に配置されたリチウムイオン伝導性電解質層と、前記正極と電気的に接続された正極リードと、前記負極と電気的に接続された負極リードとを含む発電要素がフィルムで前記正極リード及び前記負極リードの端部が外部に延出するように被覆され、前記フィルムの開口部が熱融着により封止された構造を有するリチウム二次電池の製造方法であって、前記開口部のうち少なくとも 1 箇所は非熱融着性樹脂シートが介在された状態で熱融着され、前記シートが存在する融着部の剥離強度は前記正極リード及び前記負極リードそれぞれの融着部の剥離強度の 30%～70%に相当することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発電要素がフィルム内に収納された構造のリチウム二次電池及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の発達にともない、小型で軽量、かつエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能な二次電池の開発が要望されている。このような二次電池としては、リチウムまたはリチウム合金を活性物質とする負極と、モリブデン、バナジウム、チタンあるいはニオブなどの酸化物、硫化物もしくはセレン化合物を活性物質として含む懸濁液が塗布された集電体からなる正極と非水電解液を具備したリチウム二次電池が知られている。

【0003】また、負極に、例えばコークス、黒鉛、炭素繊維、樹脂焼成体、熱分解気相炭素のようなリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料を含む懸濁液が塗布された集電体を用いたリチウム二次電池が提案されている。前記二次電池は、デンドライト析出による負極特性の劣化を改善することができるため、電池寿命と安全性を向上することができる。

【0004】ところで、リチウム二次電池の一例である

ポリマー電解質二次電池は、活性物質、非水電解液及びこの電解液を保持するポリマーを含む正極層が集電体に担持された構造の正極と、リチウムイオンを吸蔵放出し得る炭素質材料、非水電解液及びこの電解液を保持するポリマーを含む負極層が集電体に担持された構造の負極と、前記正極と前記負極の間に配置され、非水電解液及びこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層と、前記正極と電気的に接続された正極リードと、前記負極と電気的に接続された負極リードとを含む発電要素；前記発電要素を前記正極リードの端部および前記負極リードの端部が外部に延出するように被覆し、開口部が熱融着されたフィルム；を備える。このようなリチウム二次電池（素電池）は、例えば、単独か、もしくは組電池の形態で電池パック内に収納され、電子機器の電源として使用される。

【0005】しかしながら、前記リチウム二次電池は、過充電等によりガスが発生すると、前記フィルムが大幅に膨張し、破裂するため、発電要素の飛散や、電池パックの変形などが生じ、電子機器を損傷したり、人体に悪影響を及ぼす恐れがある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、過充電等によりフィルムが膨張した際に、速やかに膨張を停止し、破裂を未然に防止することが可能なリチウム二次電池及びその製造方法を提供しようとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に係るリチウム二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極及び負極と、前記正極と前記負極の間に配置されたリチウムイオン伝導性電解質層と、前記正極と電気的に接続された正極リードと、前記負極と電気的に接続された負極リードとを含む発電要素；前記発電要素を前記正極リード及び前記負極リードの端部が外側に延出するように被覆し、開口部が熱融着により封止されたフィルム；を具備し、前記フィルムは融着部に安全弁として機能する領域が 1 つ以上存在し、前記安全弁として機能する領域の剥離強度は前記正極リード及び前記負極リードそれぞれの融着部の剥離強度の 30%～70%に相当することを特徴とするものである。

【0008】本発明に係るリチウム二次電池の製造方法は、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極及び負極と、前記正極と前記負極の間に配置されたリチウムイオン伝導性電解質層と、前記正極と電気的に接続された正極リードと、前記負極と電気的に接続された負極リードとを含む発電要素がフィルムで前記正極リード及び前記負極リードの端部が外部に延出するように被覆され、前記フィルムの開口部が熱融着により封止された構造を有するリチウム二次電池の製造方法であって、前記開口部のうち少なくとも 1 箇所は非熱融着性樹脂シートが介在された状態で熱融着され、前記シートが存在する融着部の剥

10

20

30

40

50

離強度は前記正極リード及び前記負極リードそれぞれの融着部の剥離強度の30%~70%に相当することを特徴とするものである。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明に係るリチウム二次電池の一例(ポリマー電解質二次電池)を図1~図5を参照して詳細に説明する。図1は本発明に係るリチウム二次電池に含まれる発電要素の一例を示す断面図、図2は本発明に係るリチウム二次電池を示す部分切欠平面図、図3は図2の二次電池の側面図、図4は図2の二次電池において安全弁が作動した状態を示す部分切欠平面図、図5は図4の二次電池の側面図である。

【0010】本発明に係るリチウム二次電池は、例えば図1に示すような発電要素1を備える。このような発電要素1は、銅製エキスパンドメタルのような網状集電体2の両面に負極層3が担持された構造を有する負極と、アルミニウム製エキスパンドメタルのような網状集電体4の両面に活物質を含む正極層5が担持された構造を有する2枚の正極を備える。リチウムイオン伝導性電解質層としての2枚の固体ポリマー電解質層6は、前記負極の両面にそれぞれ積層されている。前記各固体ポリマー電解質層6には、前記正極がそれぞれ積層されている。なお、前記負極集電体2は、この集電体と同じ材料からなる帯状端子部7を有する。また、前記正極集電体4は、この集電体と同じ材料からなる帯状端子部8を有する。例えば帯状アルミニウム箔からなる正極リード9は、前記2つの帯状端子部8と接続されている。例えば帯状銅箔からなる負極リード10は、前記負極端子部7に接続されている。このような発電要素1は、縦に二つ折りにしたフィルム11によって被覆されている。前記

フィルム11の開口部(長手方向に沿う端部及び長手方向と直交する両端部)は、熱融着により封止されている。熱融着部12のうち、長手方向に沿う端部の中央付近は、他に比べて融着幅が狭くなっている。この幅の狭い融着部13(図2の楕円で囲まれた領域)は、安全弁として機能し、剥離強度が前記正極リード9及び前記負極リード10それぞれの融着部14(図2の円で囲まれた領域)の剥離強度の30%~70%に相当する。このような幅の狭い融着部は、例えば、熱融着の際に加圧しない箇所を設けることによって形成することができる。

【0011】このように安全弁として機能する融着部13の剥離強度を設定するのは次のような理由によるものである。前記融着部13の剥離強度を前記融着部14の剥離強度の30%未満にすると、前記フィルム11の気密性が低下し、充放電サイクル特性のような電池特性が低下する恐れがある。一方、前記融着部13の剥離強度が前記融着部14の剥離強度の70%を越えると、過充電等により内圧が上昇した際、破裂を未然に防止することが困難になる恐れがある。前記融着部13の剥離強度のより好ましい範囲は、40%~60%である。

【0012】このような構成のリチウム二次電池において、例えば過充電等によりガスが発生し、前記フィルム11の内圧が上昇すると、図4及び図5に示すように前記剥離強度を有する融着部13が剥離し、この部分から前記フィルム11内のガスを外部に逃散させることができるため、前記フィルム11の破裂を未然に回避することができる。

【0013】前記リチウム二次電池の正極、負極及び電解質層としては、例えば、以下に説明するものを用いることができる。

(正極)この正極は、正極活物質、非水電解液及びこの電解液を保持するためのポリマーを含む正極層が集電体に担持されたものから形成される。

【0014】前記正極活物質としては、種々の酸化物(例えば $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのリチウムマンガン複合酸化物、二酸化マンガ、例えば $\text{LiNiO}_2$ などのリチウム含有ニッケル酸化物、例えば $\text{LiCoO}_2$ などのリチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウムを含む非晶質五酸化バナジウムなど)や、カルコゲン化合物(例えば、二硫化チタン、二硫化モリブデンなど)等を挙げることができる。中でも、リチウムマンガン複合酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物を用いるのが好ましい。

【0015】前記非水電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される。前記非水溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン( $\gamma$ -BL)、スルホラン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン等を挙げることができる。前記非水溶媒は、単独で使用しても、2種以上混合して使用しても良い。

【0016】前記電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム( $\text{LiClO}_4$ )、六フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )、ホウ四フッ化リチウム( $\text{LiBF}_4$ )、六フッ化砒素リチウム( $\text{LiAsF}_6$ )、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム $[\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$ 等のリチウム塩を挙げることができる。

【0017】前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、 $0.2\text{mol/l} \sim 2\text{mol/l}$ とすることが望ましい。前記非水電解液を保持するためのポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキサライド誘導体、ポリプロピレンオキサライド誘導体、前記誘導体を含むポリマー、ビニリデンフロライド(VdF)とヘキサフルオロプロ

ビレン (HFP) との共重合体等を用いることができる。前記HFPの共重合割合は、前記共重合体の合成方法にも依存するが、通常、最大で20重量%前後である。

【0018】前述した図1においては、前記正極の集電体及び端子部としてアルミニウム製エキスパンドメタルを使用した。前記集電体には、例えばアルミニウム箔、アルミニウム製メッシュ、アルミニウム製パンチドメタル等を用いても良い。

【0019】前記正極は、導電性を向上する観点から導電性材料を含んでいてもよい。前記導電性材料としては、例えば、人造黒鉛、カーボンブラック（例えばアセチレンブラックなど）、ニッケル粉末等を挙げることができる。

【0020】（負極）この負極は、負極活物質、非水電解液及びこの電解液を保持するためのポリマーを含む負極層が集電体に担持されたものから形成される。

【0021】前記負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料を挙げることができる。かかる炭素質材料としては、例えば、有機高分子化合物（例えば、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース等）を焼成することにより得られるもの、コークスや、メソフェーズピッチを焼成することにより得られるもの、人造グラファイト、天然グラファイト等に代表される炭素質材料を挙げることができる。中でも、500℃～3000℃の温度で、常圧または減圧下にて前記メソフェーズピッチを焼成して得られる炭素質材料を用いるのが好ましい。

【0022】前記非水電解液及び前記ポリマーとしては、前述した正極で説明したものと同様なものが用いられる。前述した図1においては前記負極の集電体及び端子部としては、銅製エキスパンドメタルを使用した。例えば銅箔、銅製メッシュ、銅製パンチドメタル等を用いても良い。

【0023】なお、前記負極シートは、人造グラファイト、天然グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ニッケル粉末、ポリフェニレン誘導体等の導電性材料、オレフィン系ポリマーや炭素繊維等のフィラーを含むことを許容する。

【0024】（固体ポリマー電解質層）この電解質層は、非水電解液及びこの電解液を保持するためのポリマーを含む。

【0025】前記非水電解液及び前記ポリマーとしては、前述した正極で説明したものと同様なものが用いられる。前記電解質層は、強度を更に向上させる観点から、酸化珪素粉末のような無機フィラーを添加しても良い。

【0026】前記リチウム二次電池に用いられるフィルムとしては、例えば、内部に熱融着樹脂（例えば、アイオノマー、ポリエチレン）層が配置されたものを挙げる

ことができる。中でも、シール面に熱融着性樹脂が配され、中間にアルミニウム (A1) のような金属薄膜を介在させた多層フィルムからなることが好ましい。具体的には、シール面側から外面に向けて積層したポリエチレン (PE) / ポリエチレンテレフタレート (PET) / A1箔 / PETの多層フィルム; PE / ナイロン / A1箔 / PETの多層フィルム; アイオノマー / Ni箔 / PE / PETの多層フィルム; エチレンビニルアセテート (EVA) / PE / A1箔 / PETの多層フィルム; アイオノマー / PET / A1箔 / PETの多層フィルム等を用いることができる。ここで、シール面側のPE、アイオノマー、EVA以外のフィルムは防湿性、耐通気性、耐薬品性を担っている。

【0027】なお、前述した図2においては、融着部の一部を矩形状に凹ませて融着部の幅を狭くし、安全弁として機能する領域を形成したが、前記領域は剥離強度が前記範囲を満たせばどのような形状であっても良い。例えば、中央に矩形状の非融着領域を有する形状にすることができる。あるいは、非融着領域を形成せず、領域全体の融着強度を弱くしても良い。

【0028】また、前述した図2においては、フィルムの長手方向に沿う融着部に安全弁機能を有する領域を形成したが、前記領域は正極リード及び負極リードの近傍を除けばどこに設けても良い。例えば、フィルムの長手方向と直交する端部側のうちリードが固定されていない側に形成しても良い。

【0029】また、前述した図2においては、安全弁機能を有する領域の数を一つにしたが、二つ以上形成しても良い。前述した図1～図5においては、内面に熱融着性樹脂フィルムが配された多層フィルムで正極、ポリマー電解質層および負極を有する発電要素を前記正負極にそれぞれ電気的に接続されたリードが前記多層フィルムの1つの開口縁部から延出するように被覆し、前記多層フィルムの開口縁部で前記熱融着性樹脂フィルムを互いに熱融着して前記発電要素を密封した構造のリチウム二次電池に適用した例を説明したが、内面に熱融着性樹脂フィルムが配された多層フィルムで正極、ポリマー電解質層および負極を有する発電要素を前記正極に電気的に接続されたリードが前記多層フィルムの1つの開口縁部から延出し、かつ前記負極に電気的に接続されたリードが前記多層フィルムの他の開口縁部から延出するように被覆し、前記多層フィルムの開口縁部で前記熱融着性樹脂フィルムを互いに熱融着して前記発電要素を密封した構造のリチウム二次電池にも同様に適用することができる。

【0030】以下、本発明に係るリチウム二次電池の製造方法の一例（ポリマー電解質二次電池の製造方法）を説明する。本発明に係る製造方法は、内面に熱融着性樹脂フィルムが配された袋に正極、ポリマー電解質層および負極を有する発電要素を前記正負極にそれぞれ電気的

10

20

30

40

50

に接続されたリードが前記袋の開口縁部から延出するように収納し、前記袋の開口縁部で前記熱融着性樹脂フィルムを互いに熱融着して前記発電要素を密封する製造方法や、内面に熱融着性樹脂フィルムが配されたチューブに正極、ポリマー電解質層および負極を有する発電要素を前記正極に電氣的に接続されたリードが前記チューブの1つの開口縁部から延出し、かつ前記負極に電氣的に接続されたリードが前記チューブの他の開口縁部から延出するように被覆し、前記チューブの開口縁部で前記熱融着性樹脂フィルムを互いに熱融着して前記発電要素を密封する製造方法に適用することができる。

【0031】非熱融着性樹脂シートを介しての熱融着は、チューブないし袋の作製時に行っても良いし、リードが延出された開口縁部を封止する際に行っても良い。前記非熱融着性樹脂シートは、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ナイロン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のような撥水性樹脂等から形成することができる。

【0032】本発明に係る方法で使用するフィルムとしては、前述したのと同様なものを挙げることができる。以上説明したように本発明に係るリチウム二次電池によれば、過充電等により発電要素からガスが発生し、この発電要素を収納するフィルムの内圧が上昇した際に、剥離強度が正極リード及び負極リードそれぞれの融着部の剥離強度の30～70%の範囲である融着部が速やかに剥離し、この剥離した部分から前記フィルム内のガスを外部に逃散させることができるため、前記フィルムの破裂を未然に防止することができる。

【0033】また、本発明に係るリチウム二次電池の製造方法によれば、熱融着部のうち少なくとも1箇所の剥離強度が前述したような特定の値であるリチウム二次電池を製造することができる。すなわち、このような剥離強度が低い領域を熱融着の際の加圧度合いを調節することによって形成すると、加圧の仕方によっては熱融着させる領域に加えた熱が熱融着させない領域に伝わって、結果として熱融着させない領域まで融着されてしまう場合がある。本願発明のようにフィルムとフィルムの間に非熱融着性樹脂シートを介在させて熱融着を行うと、シートが介在している箇所は熱融着されないため、融着部の幅の調節を簡単に行うことができ、目的とする剥離強度を有する融着部を容易に形成することができる。その結果、高性能で、安全性が高いリチウム二次電池を簡単な方法で製造することができる。

#### 【0034】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

（実施例1）ポリエチレンテレフタレートからなる表面層と、アルミニウムからなる中間層と、アイオノマー樹脂からなる内部層からなる厚さ100 $\mu$ mのラミネートフィルムを二つに折りたたみ、長手方向と直交する両端

部を1対の熱ロールで挟んで熱融着し、前記フィルムの長手方向と直交する両端部に幅が5mmの融着部を形成した。また、上部側の熱ロールを中央付近の1箇所に矩形の凹部を有するものに変更して前記フィルムの長手方向に沿う端部を熱融着し、前記フィルムの長手方向に沿う端部に幅が5mmの熱融着部を形成した。なお、この融着部のうち中央付近の1箇所は長さ5mmに亘って融着幅が1.5mmと狭くなっており、安全弁として機能する。このようにしてラミネートフィルムを封止することにより、縦が76mmで、横が36mmの試験用ポリマー電解質二次電池を組み立てた。

【0035】得られた二次電池において、安全弁として機能する融着部を5mm巾で長手方向と直交する方向に長さ20mmに切り取り、ピーリング速度20cm/minでピーリング試験を行い剥離強度を測定したところ、0.15kgfであった。前述した寸法のラミネートフィルムを備えるポリマー電解質二次電池の正極リード（幅5mm）融着部及び負極リード（幅5mm）融着部の剥離強度は、いずれも0.5kgfである。従って、前記安全弁として機能する融着部の剥離強度は、正極リード及び負極リードの融着部の剥離強度の30%に相当するものであった。

（実施例2）実施例1と同様な種類及び厚さのラミネートフィルムを二つに折りたたみ、実施例1と同様にして長手方向と直交する両端部を熱融着し、前記フィルムの長手方向と直交する両端部に実施例1と同様な幅の融着部を形成した。また、上部側の熱ロールを中央付近の1箇所に矩形の凹部を有するものに変更して前記フィルムの長手方向に沿う端部を熱融着し、前記フィルムの長手方向に沿う端部に実施例1と同様な幅の熱融着部を形成した。なお、この融着部のうち中央付近の1箇所は長さ5mmに亘って融着幅が2.5mmと狭くなっており、安全弁として機能する。このようにしてラミネートフィルムを封止することにより、実施例1と同様な寸法の試験用ポリマー電解質二次電池を組み立てた。

【0036】得られた二次電池において、安全弁として機能する融着部の剥離強度を前述したのと同様にして測定したところ、0.25kgfで、正極リード及び負極リードの融着部の剥離強度の50%に相当するものであった。

（実施例3）実施例1と同様な種類及び厚さのラミネートフィルムを二つに折りたたみ、実施例1と同様にして長手方向と直交する両端部を熱融着し、前記フィルムの長手方向と直交する両端部に実施例1と同様な幅の融着部を形成した。また、上部側の熱ロールを中央付近の1箇所に矩形の凹部を有するものに変更して前記フィルムの長手方向に沿う端部を熱融着し、前記フィルムの長手方向に沿う端部に実施例1と同様な幅の熱融着部を形成した。なお、この融着部のうち中央付近の1箇所は長さ5mmに亘って融着幅が3.5mmと狭くなっており、

安全弁として機能する。このようにしてラミネートフィルムを封止することにより、実施例1と同様な寸法の試験用ポリマー電解質二次電池を組み立てた。

【0037】得られた二次電池において、安全弁として機能する融着部の剥離強度を前述したのと同様にして測定したところ、0.35kgfで、正極リード及び負極リード融着部の剥離強度の70%に相当するものであった。

(比較例1) 実施例1と同様な種類及び厚さのラミネートフィルムを二つに折りたたみ、実施例1と同様にして長手方向と直交する両端部を熱融着し、前記フィルムの長手方向と直交する両端部に実施例1と同様な幅の融着部を形成した。また、上部側の熱ロールを中央付近の1箇所に矩形の凹部を有するものに変更して前記フィルムの長手方向に沿う端部を熱融着し、前記フィルムの長手方向に沿う端部に実施例1と同様な幅の熱融着部を形成した。なお、この融着部のうち中央付近の1箇所は長さ5mmに亘って融着幅が4mmと狭くなっており、安全弁として機能する。このようにしてラミネートフィルムを封止することにより、実施例1と同様な寸法の試験用ポリマー電解質二次電池を組み立てた。

【0038】得られた二次電池において、安全弁として機能する融着部の剥離強度を前述したのと同様にして測定したところ、0.40kgfで、正極リード及び負極リード融着部の剥離強度の80%に相当するものであった。

(比較例2) 実施例1と同様な種類及び厚さのラミネートフィルムを二つに折りたたみ、1対の熱ロールで長手方向と直交する両端部及び長手方向に沿う端部を熱融着し、前記フィルムを封止することにより、実施例1と同

\* 様な寸法の試験用ポリマー電解質二次電池を組み立てた。なお、融着部の幅は、長手方向と直交する両端部及び長手方向に沿う端部側とも実施例1と同様にした。また、安全弁は設けなかった。

【0039】得られた二次電池において、実施例1～3及び比較例1における安全弁機能領域に相当する箇所の剥離強度を前述したのと同様にして測定したところ、0.7kgfで、正極リード及び負極リード融着部の剥離強度の140%に相当するものであった。

【0040】次いで、正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ 、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートを体積比で2:1に混合し、1Mの $\text{LiPF}_6$ を溶解して調製した非水電解液及びこの電解液を保持するためのポリマーとして $\text{VdF-HFP}$ 共重合体を含む正極と、メソフェーズピッチ系炭素質材料、前記非水電解液及び前記ポリマーを含む負極と、前記非水電解液及び前記ポリマーを含む固体ポリマー電解質層を用いて発電要素を作製し、前述した実施例1～3及び比較例1～2と同様な構成のラミネートフィルム内に前記発電要素をそれぞれ内包させ、ポリマー電解質二次電池を製造した。得られた実施例1～3及び比較例1～2の二次電池の容量は、いずれも100mAhであった。

【0041】得られた実施例1～3及び比較例1～2の試験用電池について、200mAの定電流で最大電圧15Vの過充電試験を行い、ガスが放出されるまでの時間、及び放出された場所、放出状態を測定した。その結果を下記表1に示す。

【0042】

【表1】

	相対剥離強度 (%)	凹部融着幅 (mm)	ガス放出までの時間(分)	ガス放出場所	ガス放出状態
実施例1	30	1.5	15	凹部	電池形状保持
実施例2	50	2.5	20	凹部	電池形状保持
実施例3	70	3.5	25	凹部	電池形状保持
比較例1	80	4.0	40	リード融着部	外袋が破れ、内容物飛散
比較例2	140	5.0	40	リード融着部	外袋が破れ、内容物飛散

【0043】表1から明らかなように、融着部に剥離強度が30～70%の領域が形成された実施例1～3の試験用電池は、発生したガスが短時間で凹部から放出されており、安全性に優れていることがわかる。これに対し、融着部に剥離強度が70%を越える領域が形成された比較例1の試験用電池と、リード固定部より小さい剥離強度を有する領域が形成されていない比較例2の試験用電池は、ガスを放出するまでの時間が実施例1～3に比べて長く、リード融着部が剥離すると共に破裂しており、安全性に劣ることがわかる。

【0044】なお、実施例1と同様なラミネートフィル

ムによって熱融着により封止する際に実施例1と同様な箇所に安全弁機構として機能する領域を設け、この領域の剥離強度を25%にしたところ、得られたポリマー電解質二次電池は気密性が低いため、充放電中に漏液を生じた。

(実施例4)

<正極の作製>まず、活物質として組成式が $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されるリチウムマンガン複合酸化物と、カーボンブラックと、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン( $\text{VdF-HFP}$ )の共重合体粉末と、可塑剤としてフタル酸ジブチル(DBP)をN-Nジメチ





ルホルムアミド中で混合し、ペーストを調製した。得られたペーストをポリエチレンテレフタレートフィルム

(PETフィルム)上に塗布し、シート化し、非水電解液未含浸の正極シートを作製した。アルミニウム製エキスパンドメタルからなり、正極端子部を有する集電体の両面に、得られた正極シートを熱ロールで加熱圧着することにより非水電解液未含浸の正極を作製した。

【0045】<負極の作製>活物質としてメソフェーズピッチ炭素繊維と、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン(VdF-HFP)の共重合体粉末と、可塑剤〔フタル酸ジブチル(DBP)〕とをN-Nジメチルホルムアミド中で混合し、ペーストを調製した。得られたペーストをポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルム)上に塗布し、シート化し、電解液未含浸の負極シートを作製した。銅製エキスパンドメタルからなり、負極端子部を有する集電体の両面に、得られた負極シートを熱ロールで加熱圧着することにより電解液未含浸の負極を作製した。

【0046】<固体ポリマー電解層の作製>酸化珪素粉末と、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン(VdF-HFP)の共重合体粉末と、可塑剤〔フタル酸ジブチル(DBP)〕とをアセトン中で混合し、ペースト状にした。得られたペーストをポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルム)上に塗布し、シート化し、電解液未含浸の電解質層を作製した。

【0047】<非水電解液の調製>エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)が混合された非水溶媒に電解質としてのLiPF<sub>6</sub>を溶解させて非水電解液を調製した。

【0048】<電池の組立>前記正極と前記負極をその間に前記電解質層を介在させて積層し、これらを145℃に加熱した剛性ロールにて加熱圧着し、積層物を作製した。このような積層物をメタノール中に浸漬し、前記積層物中のDBPをメタノールによって抽出し、除去した。これを乾燥し、積層厚が1.0mm、外径寸法が40×60mmの積層電極を作製した。前記正極の端子部に正極リードとして厚さが0.05mmで、幅が5mmの帯状アルミニウム箔を溶接した。また、前記負極の端子部に負極リードとして厚さが0.05mmで、幅が5mmの帯状銅箔を溶接した。

【0049】次に、外装材としてPET層、アルミニウム箔層及びアイオノマー樹脂層がこの順番に積層された複合フィルム(外形寸法が113×90mm、厚さが0.1mm)を用意した。前記フィルムを前記アイオノマー樹脂層が内側に位置するように縦に二つ折りにし、長手方向に沿う端部および長手方向と直交する端部を幅10mmで熱融着することにより袋を形成した。この時、長手方向と直交する端部の一部に電解液の注液口としての非熱融着領域を形成した。

【0050】次いで、図6に示すように積層電極を袋内

に収納し、前記袋内へ非熱融着性樹脂シートを配置し、熱融着を施した。まず、得られた袋20内に前記積層電極21を前記正極リード22及び前記負極リード23の端部が外部に突出するように収納した。次いで、前記袋20内に底辺が5mmで、高さが8mmで、厚さが0.02mmであるポリエチレンテレフタレート製の三角形のシート24を配置した。このシート24は、前記正極リード22及び前記負極リード23が突出している端部から5mm離れた箇所の中央部に配置した。次いで、前記袋20のリードが延出された開口部を加熱融着時の影響が積層電極に表れないように積層電極寸法と加熱融着部分のマーヅンを持たせるようにして融着幅10mmで加熱融着した。注液口として形成した非熱融着領域から前記非水電解液を注液し、前記積層電極に含浸させた。次いで、前記非熱融着領域を融着幅10mmで加熱融着することにより、厚さが1.2mmで、リード部分を除く外径寸法が55×90mmで、電気容量が100mAhの薄型ポリマー電解質二次電池を100個製造した。

【0051】得られた各二次電池において、非熱融着性樹脂シートと隣接する融着部を前記樹脂シートの底辺を幅とし、電池の長手方向に対して平行に長さ20mm、幅5mmに切り取り、ピーリング速度20cm/minでピーリング試験を行い剥離強度を測定したところ、0.2kgfであった。また、正極リードの融着部及び負極リードの融着部を電池の長手方向に対して平行に長さ20mm、幅5mmに切り取り、ピーリング速度20cm/minでピーリング試験を行い剥離強度を測定したところ、いずれも0.5kgfであった。従って、非熱融着性樹脂シートを介在させることによって形成された幅の狭い融着部の剥離強度は、正極リード及び負極リードの融着部の剥離強度の40%に相当するものであった。

【0052】得られた各二次電池を電池収納スペースが57×92×4.0mmで、外形寸法が60×95×6.0mmの外部接続端子付きポリプロピレン製ケースに収納し、パック型電池とした。

(比較例3) 積層電極の作製及び複合フィルムからの袋の作製を実施例4と同様にして行った。得られた積層電極を前記袋内に正極リード及び負極リードの端部が外部に突出するように収納した。前記袋のリードが延出された開口部を加熱融着時の影響が積層電極に表れないように積層電極寸法と加熱融着部分のマーヅンを持たせるようにして融着幅10mmで加熱融着した。注液口として形成した非熱融着領域から前記非水電解液を注液し、前記積層電極に含浸させた。次いで、前記非熱融着領域を融着幅10mmで加熱融着することにより、厚さが1.2mmで、リード部分を除く外径寸法が55×90mmで、電気容量が100mAhの薄型ポリマー電解質二次電池を100個製造した。

【0053】得られた各二次電池において、実施例4に

における非熱融着性樹脂シートと隣接する融着部に相当する箇所の融着部の剥離強度を実施例4と同様にして測定したところ、0.7kgfであった。この融着部の剥離強度は、正極リード及び負極リードの融着部の剥離強度の140%に相当するものであった。

【0054】次いで、得られた各二次電池を実施例4と同様な外部接続端子付きポリプロピレン製ケースに収納\*

\*し、パック型電池とした。実施例4及び比較例3のパック電池について、2C、15Vで3時間充電を行う過充電試験を実施し、弁作動数と過充電試験後の電池パックの厚さを測定し、その結果を下記表2に示す。

【0055】

【表2】

	過充電試験後のパックの厚さ <100個平均> (mm)	弁作動数 (個)
実施例4	6.0	100
比較例3	8.4	安全弁なし

【0056】表2から明らかなように、実施例4の二次電池は、過充電後、パックの厚さが変形しておらず、内圧上昇後、速やかに安全弁が作動したことがわかる。これに対し、比較例3の二次電池は、過充電の際、パックが変形するほどにフィルムが膨張した後、破裂を生じることがわかる。

【0057】なお、前述した実施例4においては、非熱融着樹脂製シートの形状を三角形にし、このシートと隣接する融着部の幅を段階的に狭くしたが、前記シートの形状は、このシートが存在する融着部の剥離強度が前述した特定の範囲を満たせばどのような形状であっても良い。例えば、矩形、円形、楕円形等にすることができる。

【0058】また、前述した実施例4においては、正極リード及び負極リードが固定された融着部に非熱融着樹脂製シートを配置したが、前記シートは正極リード及び負極リードの近傍を除けばどこに設けても良い。例えば、フィルムの長手方向と直交する端部側のうちリードが固定されていない側や、フィルムの長手方向に沿う端部に形成することができる。また、前述した実施例4においては、シートを介在させる箇所を1箇所にしたが、2箇所以上にしても良い。

【0059】

※

※【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、過充電時の破裂が回避され、安全性が向上されたリチウム二次電池及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るリチウム二次電池に含まれる発電要素の一例を示す断面図。

【図2】本発明に係るリチウム二次電池を示す部分切欠平面図。

【図3】図2の二次電池の側面図。

【図4】図2の二次電池において安全弁機構が作動した状態を示す部分切欠平面図。

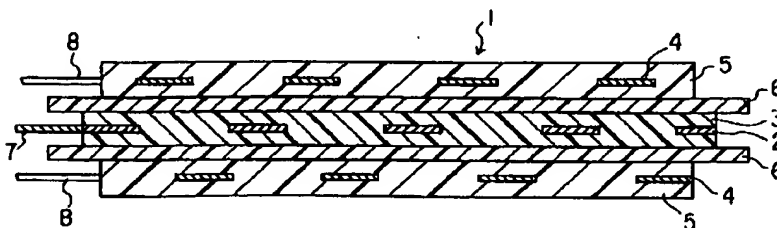
【図5】図4の二次電池の側面図。

【図6】本発明に係る実施例4におけるリチウム二次電池を示す平面図。

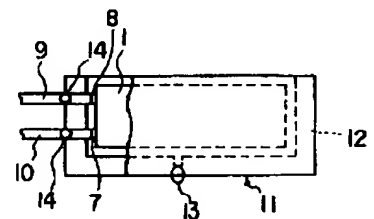
【符号の説明】

1…発電要素、  
9…正極リード、  
10…負極リード、  
11…フィルム、  
12…融着部、  
13…安全弁機能を備える融着部、  
14…リード融着部。

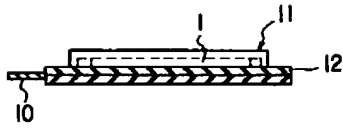
【図1】



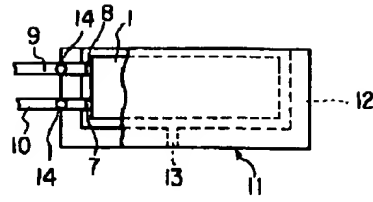
【図2】



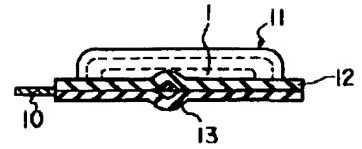
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【図 6】

